

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-149925  
 (43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl. H01M 4/02  
 C01G 45/00  
 H01M 10/40

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| (21)Application number : 10-323322 | (71)Applicant : UBE IND LTD   |
| (22)Date of filing : 13.11.1998    | (72)Inventor : HAMAMOTO SHUNICHI<br>UEKI AKIRA<br>MIYOSHI KAZUHIRO<br>YAMADA TETSUO |

## (54) POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, ITS MANUFACTURE, AND ITS USE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium manganate base positive active material with high cycle characteristics and long storage characteristics even under high temperature and its use.

**SOLUTION:** This positive active material for a lithium secondary battery contains lithium manganate of cubic system spinel structure as the main component, and has a concentration gradient layer in which the concentration of oxygen atom-substituted fluorine gradually decreases from the surface layer toward the inside of particles of the positive active material, and depth until the difference of fluorine concentration between the surface and the inside of the particle decreases to 10% of the difference between the fluorine concentration on the surface layer side interface and that of the inside of the particle is 0.5–80 nm from the surface layer side interface, atomic ratio F/Mn of the total content of fluorine to the total content of manganese in the positive active material is 0.002–0.05, and its lattice constant is 0.82405 nm or less.

### LEGAL STATUS

|   |            |
|---|------------|
| [Date of request for examination]   | 18.12.1998 |
| [Date of sending the examiner's decision of rejection]  |            |
| [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] |            |
| [Date of final disposal for application]  |            |
| [Patent number]   | 2974213    |
| [Date of registration]  | 03.09.1999 |
| [Number of appeal against examiner's decision of rejection]   |            |
| [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  |            |
| [Date of extinction of right]   |            |

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-149925

(P2000-149925A)

(43)公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 4/02  
C 01 G 45/00  
H 01 M 10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/02  
C 01 G 45/00  
H 01 M 10/40

テーマコード(参考)

C 4 G 0 4 8  
5 H 0 2 9  
Z

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平10-323322

(22)出願日

平成10年11月13日 (1998. 11. 13)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 浜本 傑一

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 植木 明

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 三好 和弘

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社宇部研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質とその製造方法及びその用途

(57)【要約】

【課題】 高温下でもサイクル特性や保存特性が良好な  
マンガン酸リチウム系の正極活物質とその用途を提供す  
る。

【解決手段】 立方晶のスピネル型構造からなるマンガ  
ン酸リチウムを主成分とするリチウム二次電池用正極活  
物質において、該正極活物質の粒子の表層側から内部に  
向かって酸素原子を置換したフッ素の濃度が減少してゆ  
く濃度傾斜層が存在し、粒子内部とのフッ素濃度の差  
が、表層側界面のフッ素濃度と粒子内部のフッ素濃度と  
の差の10%に減衰するまでの深さが、表層側界面から  
0.5~80nmであるような傾斜構造を有し、かつ正  
極活物質中の全フッ素量と全マンガン量との原子比F/  
Mnが0.002~0.05であり、その格子定数が  
0.82405nm以下であるリチウム二次電池用正極  
活物質である。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 立方晶のスピネル型構造からなるマンガン酸リチウムを主成分とするリチウム二次電池用正極活物質において、該正極活物質の粒子の表層側から内部に向かって酸素原子を置換したフッ素の濃度が減少してゆく濃度傾斜層が存在し、粒子内部とのフッ素濃度の差が、表層側界面のフッ素濃度と粒子内部のフッ素濃度との差の10%に減衰するまでの深さが、表層側界面から0.5~80nmであるような傾斜構造を有し、かつ正極活物質中の全フッ素量と全マンガン量との原子比F/Mnが0.002~0.05であり、その格子定数が0.82405nm以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 立方晶のスピネル型構造を有するマンガン酸リチウムの結晶中におけるリチウムまたはマンガンの占有する格子サイトの一部がB、Mg、Al、P、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ba、Ga、Taから選ばれる少なくとも1種類以上の元素で置換されたものであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 リチウム化合物、マンガン化合物及びLiFからなる混合物を500°C~800°Cで焼成した後、水洗処理により未反応のLiFを除去することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】 リチウム化合物、マンガン化合物、B、Mg、Al、P、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ba、Ga、Taから選ばれる置換元素化合物の少なくとも1種類以上及びLiFの混合物を500°C~800°Cで焼成した後、水洗処理により未反応のLiFを除去することを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】 請求項1または2記載のリチウム二次電池用正極活物質を正極に用いることを特徴とするリチウム二次電池。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池に適した正極材料及びその製造方法並びにその用途に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】近年、ノート型パソコンコンピューター、携帯電話等ポータブル機器の性能の進歩は著しく、小型軽量化、高性能化が促進され、それに伴い、これら機器の電源として搭載される電池についても、小型軽量で高性能の充放電サイクル劣化の少ない二次電池が必要とされ、リチウムイオン二次電池が実用化された。また、環境問題が深刻化する中、電気自動車用の二次電池や夜間の余剰電力の平均化使用のための電力貯蔵用の二次電池としてリチウムイオン二次電池を使用する研究が

行われている。正極材料に関しては、現在市販のリチウムイオン二次電池の正極材料として用いられているLiCoO<sub>2</sub>は高価なコバルトを原料に用いるため、製造コストを下げるため安価なニッケルやマンガンを原料とするリチウム含有遷移金属酸化物であるLiNiO<sub>2</sub>やLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が注目され、その研究が活発に進められている。

【0003】しかしながら、従来のリチウム含有遷移金属酸化物を正極材料として用いるリチウム二次電池は、充放電の繰り返しによる容量減少や保存特性が50°C程度以上の高温で顕著に悪くなるという問題がある。この原因としては、正極と負極と電解液の界面における電解液の分解と被膜の形成、正極材料からの金属元素の溶出などが考えられている（特にスピネル型構造を有するマンガン酸リチウムにおいてはこの現象が顕著である）。正極から金属元素が溶出すると正極材料内の構造が変化したり、正極材料と導電剤との接触が損なわれたりして容量が低下すると考えられている。この様な高温での二次電池としての諸特性の低下は、高熱を発するノート型パソコンコンピューターや炎天下にさらされる自動車で使用する場合に改善が必須であるといえる。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、リチウム二次電池用の正極材料として、高温下でもサイクル特性や保存安定性が良好で且つ高容量が得られる立方晶のスピネル型構造からなるマンガン酸リチウム系正極活物質及びその製造方法を提供することにあり、このマンガン酸リチウムを正極に用いて高温下でもサイクル特性や保存特性が良好で且つ高容量、高出力が得られるリチウム二次電池を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明に至った。

【0006】本発明は、立方晶のスピネル型構造からなるマンガン酸リチウムを主成分とするリチウム二次電池用正極活物質において、該正極活物質の粒子の表層側から内部に向かって酸素原子を置換したフッ素の濃度が減少してゆく濃度傾斜層が存在し、粒子内部とのフッ素濃度の差が、表層側界面のフッ素濃度と粒子内部のフッ素濃度との差の10%に減衰するまでの深さが、表層側界面から0.5~80nmであるような傾斜構造を有し、かつ正極活物質中の全フッ素量と全マンガン量との原子比F/Mnが0.002~0.05であり、その格子定数が0.82405nm以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質に関する。

【0007】また、本発明は、リチウム化合物、マンガン化合物及びLiFからなる混合物を500°C~800°Cで焼成した後、水洗処理により未反応のLiFを除去することを特徴とする前記記載のリチウム二次電池用正

極活物質の製造方法に関する。また、本発明は、リチウム化合物、マンガン化合物、B、Mg、Al、P、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ba、Ga、Taから選ばれる置換元素化合物の少なくとも1種類以上及びLiFの混合物を500°C~800°Cで焼成した後、水洗処理により未反応のLiFを除去することを特徴とする前記記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法に関する。さらに、本発明は、前記記載のリチウム二次電池用正極活物質を正極に用いることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の立方晶のスピネル型結晶構造のマンガン酸リチウムを正極材料として使用することにより、高温下でのリチウム二次電池のサイクル特性や保存特性向上させることができる。これは、(1) 正極活物質と電解液との界面においてLiFがスピネル型結晶構造の内部に固溶した層が介在することによりMnによる触媒的な電解液の分解が抑制されること、(2) この様な層で覆われていない場合、電解液中の酸(H<sup>+</sup>)の正極へのアタックにより正極材料中の酸素が水として電解液中へ溶け出すと同時に電荷補償の為にMn(2+)が電解液中に溶け出しが、正極活物質の粒子の表層側から内部に向かってスピネル型結晶構造中の酸素原子を置換したフッ素の濃度が減少してゆく濃度傾斜層が存在すると、Liイオンの出入りは妨げられずに、Mnイオンの伝導が抑制され、これによりMnの溶出が抑制されることによると考えられる。しかしながら、フッ素濃度の高い部分ではLiイオン伝導性はそれ程大きくはなく、また、スピネル型結晶構造中の酸素原子をフッ素原子で置換すると電荷補償によりMn<sup>3+</sup>の濃度が減少し、4V領域での電気容量が減少する(充電：Mn<sup>3+</sup>→Mn<sup>4+</sup>)ので傾斜層の厚さ、すなわち、粒子内部とのフッ素濃度の差が、表層側界面のフッ素濃度と粒子内部のフッ素濃度との差の10%に減衰するまでの深さが、表層側界面から80nm以下で、かつ、正極活物質中の全フッ素量と全マンガン量との原子比F/Mnが0.05以下であることが好ましい。さらに、傾斜層の厚さが0.5nm未満になると傾斜層の厚さが薄すぎ、あるいは、正極活物質中の全フッ素量と全マンガン量との原子比F/Mnが0.002未満になるとフッ素濃度が少なすぎ、上記の効果が期待できないので好ましくない。また、正極活物質の立方晶のスピネル型結晶構造の格子定数が0.82405nm以下、特に0.82405nm~0.8192nmであることが好ましい。格子定数が0.82405nmを超えて過度に大きくなると、スピネル型結晶内部におけるマンガーン-酸素間またはマンガン-フッ素間の結合距離が長くなるために、これらの原子間の結合強度が低下して、格子の安定性が低下する。このため、充放電サイクルによって膨張-収縮を繰り返すと結晶構造が崩壊し

て、サイクル特性が悪化し、充放電の繰り返しに耐えることができなくなる。また、格子定数が0.8192nmよりも過度に小さくなると、結晶格子が小さくなり過ぎ、リチウムイオンの移動速度が低下し、連続的に高エネルギー密度の電流を取り出す場合には、充放電特性が悪くなる。

【0009】本発明のリチウム二次電池用正極活物質において、立方晶のスピネル型構造を有するマンガン酸リチウムの結晶中におけるリチウムまたはマンガンの占有する格子サイトの一部がB、Mg、Al、P、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ba、Ga、Taから選ばれる少なくとも1種類以上の元素で置換されたものでもよい。

【0010】本発明のリチウム二次電池用正極材料の製造方法について説明する。原料としてはマンガン酸リチウムのリチウム源となるリチウム化合物とマンガン源となるマンガン化合物とLiF、さらにマンガン酸リチウムの結晶中におけるリチウムまたはマンガンの占有する格子サイトの一部を置換する場合には置換元素源としてこの元素を含む化合物である。

【0011】リチウム源となるリチウム化合物としては熱処理時に酸化物となるものであれば特に限定されないが、酸化リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、酢酸リチウム、藤酸リチウム等が挙げられる。マンガン源となるマンガン化合物としては熱処理時に酸化物となるものであれば特に限定されないが、MnO、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>などの酸化マンガン、炭酸マンガン、水酸化マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガン、藤酸マンガン等が挙げられる。置換元素(X)源としては置換元素であるB、Mg、Al、P、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ba、Ga、Taを含む化合物で熱処理時に酸化物となるものであれば特に限定されないが、置換元素(X)を含む酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩、藤酸塩等が挙げられる。

【0012】まず、これらの原料を混合するが、混合粉中のリチウム源のリチウム化合物中のLiの全原子数をm<sub>Li</sub>、Mnの全原子数をm<sub>Mn</sub>、置換元素Xの全原子数をm<sub>X</sub>とすると、混合粉の組成としては、0.5≤m<sub>Li</sub>/(m<sub>Mn</sub>+m<sub>X</sub>)≤0.7であることが好ましい。m<sub>Li</sub>/(m<sub>Mn</sub>+m<sub>X</sub>)の値が0.5より過度に小さい場合には、スピネルの構造が不安定になり、0.7より過度に大きい場合には、Mnの平均酸化数が高くなり、Mn<sup>3+</sup>の濃度が減少し、4V領域での電気容量が極めて少なくなるので好ましくない。また、混合粉中のLiFの量は、混合粉中のLiFの全モル数をm<sub>LiF</sub>とすると、原子比m<sub>LiF</sub>/m<sub>Mn</sub>が0.02≤m<sub>LiF</sub>/m<sub>Mn</sub>≤2であることが好ましい。m<sub>LiF</sub>/m<sub>Mn</sub>が0.02より過度に小さい場合にはLiFの量が少なすぎ、傾斜層の厚さが薄くなりすぎる所以好ましくない。また、m<sub>LiF</sub>/m<sub>Mn</sub>が2

より過度に大きい場合にはLiFの量が多すぎ、傾斜層の厚さが厚くなりすぎるため好ましくない。

【0013】混合方法としては特に限定されず、乳鉢、ミキサー、ボールミル等を用いて混合する乾式法、水やエタノールなどを用いる湿式混合法など均一に混合できる方法であればよい。

【0014】本発明のリチウム二次電池用正極材料の製造においては、前記の混合物を500°C~800°Cで1時間以上熱処理を行う。800°Cより過度に高い温度ではLiFとマンガン酸リチウムの反応が進行し、LiFがスピネル構造の結晶粒子の内部まで固溶してしまい、F濃度が平均化され傾斜層が形成されないので好ましくない。また、500°Cより過度に低い温度ではマンガン酸リチウムの結晶粒子の成長が促進され難くなり、正極材料の比表面積が大きくなるので単位面積当たりのF量が少なくなりすぎ、粒子表面のF濃度が低下するので好ましくない。また、リチウム源となるリチウム化合物とLiFの二成分状態図において共晶温度（硝酸リチウム：251°C、水酸化リチウム：431°C、炭酸リチウム：609°C、塩化リチウム：501°C）より低い温度域ではLiFが溶融状態を経ることがないためLiFが全表面を覆うのが困難になるとともに、反応性が低下し、LiFが粒子表面から内部に固溶していくことが困難になるので好ましくない。従って、リチウム源としてLiFとの共晶温度が450°Cより高いリチウム化合物を使用する場合は共晶温度より高い温度で熱処理することが好ましい。500°C~800°Cで焼成した後の水洗処理は、LiFの水に対する溶解度が0.133wt%（25°C）であることを考慮し、未反応で残ったLiFが完全に洗い流される量以上の水を使用して、場合によつては、熱水を使用することにより行うことが出来る。水洗後は、濾過により水を除去し、十分に乾燥することが好ましい。

【0015】次に、本発明のリチウム二次電池について詳細に説明する。本発明のリチウム二次電池の正極は、前述した本発明のリチウム二次電池用正極材料を活物質として含むものである。該正極は、具体的には、該リチウム二次電池用正極活物質、導電剤、バインダーからなり、導電材としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類などの炭素質材料が挙げられ、バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂が挙げられる。

【0016】本発明のリチウム二次電池の負極としては、リチウム金属、リチウム合金、またはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維などの炭素質材料が挙げられる。

【0017】本発明のリチウム二次電池の電解質としては、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解質溶液、または、固体電解質のいずれかから選ばれる公知のものが用いられる。リチウム塩としては、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>などのうち一種あるいは二種以上の混合物が挙げられる。

【0018】有機溶媒としてはプロピレンカーボネット、エチレンカーボネット、ジメチルカーボネット、ジエチルカーボネットなどのカーボネット類、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ギ酸メチル、酢酸メチル、γ-ブチルラクトンなどのエステル類、アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物が挙げられるが、通常はこれらのうち二種以上を混合して用いる。

【0019】固体電解質としてはポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマーなどの有機固体電解質や、Li<sub>3</sub>N、LiI、Li<sub>3</sub>N-LiI-LiOH、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>などの無機固体電解質が挙げられる。また、高分子に非水電解質溶液を保持させたゲル状のものを用いることもできる。本発明のリチウム二次電池の形状は特に限定されず、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などのいずれであってもよい。

#### 【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

#### 実施例1~15及び比較例1~4

表1に示す割合（表中、比は全て原子またはモル比）でLiOH·H<sub>2</sub>OとMnO<sub>2</sub>置換元素X源及びLiFを乳鉢でよく混合し、更に乾式振動ミルでよく混合した後、表1に示す焼成温度で空気中焼成し、更に、未反応で残ったLiFを取り除くため水で洗浄を行った後、濾過、乾燥して正極活物質粉末を得た。図1に実施例1で得られた正極材料のX線回折測定の結果を示す。得られた正極活物質は、JCPDS：No.35-782のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同様のパターンを示すスピネル型結晶構造の単相であることが分かった。他の実施例及び比較例の正極活物質も同様のパターンであった。また、実施例及び比較例の正極活物質のスピネル型結晶構造の格子定数を表2に示す。

#### 【0021】

#### 【表1】

|       | Li源及びMn源                                | 置換元素X及び置換元素源                       | $m_x/(m_{Mn}+m_x)$ | $m_x/(m_{Mn}+m_x)$ | $m_{LF}/m_{Mn}$ | 焼成温度(°C) |
|-------|---|------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------|----------|
| 実施例1  | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | -                                  | 0.5                | -                  | 0.14            | 750      |
| 実施例2  | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | -                                  | 0.525              | -                  | 0.14            | 750      |
| 実施例3  | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | -                                  | 0.55               | -                  | 0.14            | 750      |
| 実施例4  | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | -                                  | 0.525              | -                  | 0.07            | 750      |
| 実施例5  | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | -                                  | 0.525              | -                  | 0.2             | 750      |
| 実施例6  | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | -                                  | 0.525              | -                  | 0.5             | 750      |
| 実施例7  | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | -                                  | 0.525              | -                  | 0.14            | 800      |
| 実施例8  | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | -                                  | 0.525              | -                  | 0.14            | 700      |
| 実施例9  | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | -                                  | 0.525              | -                  | 0.14            | 650      |
| 実施例10 | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | Cr, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.525              | 0.05               | 0.14            | 750      |
| 実施例11 | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | Fe, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.525              | 0.05               | 0.14            | 750      |
| 実施例12 | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | Co, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 0.525              | 0.05               | 0.14            | 750      |
| 実施例13 | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | Ni, NiO                            | 0.525              | 0.05               | 0.14            | 750      |
| 実施例14 | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | Cu, CuO                            | 0.525              | 0.05               | 0.14            | 750      |
| 実施例15 | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | Mg, Mg(OH) <sub>2</sub>            | 0.525              | 0.05               | 0.14            | 750      |
| 比較例1  | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | -                                  | 0.5                | -                  | 0               | 750      |
| 比較例2  | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | -                                  | 0.55               | -                  | 0               | 700      |
| 比較例3  | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | -                                  | 0.525              | -                  | 0.01            | 750      |
| 比較例4  | LiOH·H <sub>2</sub> O, MnO <sub>2</sub> | -                                  | 0.525              | -                  | 3               | 800      |

(\* 表1中、比はすべて原子またはモル比)

#### 【0022】

【表2】

|       | 格子定数(nm) |
|-------|----------|
| 実施例1  | 0.824030 |
| 実施例2  | 0.823349 |
| 実施例3  | 0.822678 |
| 実施例4  | 0.822184 |
| 実施例5  | 0.823357 |
| 実施例6  | 0.823424 |
| 実施例7  | 0.822492 |
| 実施例8  | 0.822555 |
| 実施例9  | 0.822445 |
| 実施例10 | 0.822748 |
| 実施例11 | 0.823570 |
| 実施例12 | 0.821267 |
| 実施例13 | 0.822029 |
| 実施例14 | 0.822438 |
| 実施例15 | 0.822842 |
| 比較例1  | 0.824293 |
| 比較例2  | 0.822779 |
| 比較例3  | 0.824065 |
| 比較例4  | 0.821456 |

【0023】『正極活物質表面におけるF濃度傾斜層の厚さの評価及び正極活物質中のF含有量の評価』実施例1～15及び比較例1～4で得られた正極活物質粉末の粒子表面について、粒子の表面の任意の位置をイオンビームによりスパッタしながらTOF-SIMSによりフ

ッ素イオンの深さ方向の濃度分布を調べFイオン強度が表層部分での強度の10%になる深さ（傾斜層の厚さ）を求めた。その結果を表3に示す。なお、厚さは、単結晶Si換算の厚さである。また、実施例1～15及び比較例1～4で得られた正極活物質粉末を湿式分解した後、Mnの含有量をICPにより、Fの含有量をイオンクロマトグラフにより測定し、原子比F/Mnを求めた。その結果を表3に示す。

#### 【0024】

【表3】

|       | 傾斜層の厚さ(nm) | F/Mn(原子比) |
|-------|------------|-----------|
| 実施例1  | 7.0        | 0.0060    |
| 実施例2  | 7.5        | 0.0071    |
| 実施例3  | 7.8        | 0.0075    |
| 実施例4  | 7.6        | 0.0054    |
| 実施例5  | 8.0        | 0.0081    |
| 実施例6  | 10.4       | 0.0143    |
| 実施例7  | 11.0       | 0.0171    |
| 実施例8  | 5.5        | 0.0058    |
| 実施例9  | 3.2        | 0.0041    |
| 実施例10 | 7.0        | 0.0069    |
| 実施例11 | 7.2        | 0.0065    |
| 実施例12 | 7.8        | 0.0068    |
| 実施例13 | 7.7        | 0.0070    |
| 実施例14 | 7.5        | 0.0061    |
| 実施例15 | 2.7        | 0.0130    |
| 比較例1  | 0          | <0.0001   |
| 比較例2  | 0          | <0.0001   |
| 比較例3  | 0.7        | 0.0011    |
| 比較例4  | 105        | 0.0610    |

【0025】『充放電特性の評価』実施例1～15及び比較例1～4で得られた正極材料を使用し、以下のようにコイン型テストセルを構成し、高温（60°C）における充放電特性を測定した。正極活物質粉末80重量部と導電剤のアセチレンブラックとグラファイトをそれぞれ5重量部ずつとフッ素系高分子バインダーのポリフッ化ビニリデン10重量部とを1-メチル-2-ピロリドン溶媒中で均一に混合したものをアルミニウム箔の集電体上に塗布し、1-メチル-2-ピロリドンを充分に乾燥して加圧成型、加熱処理して約2cm<sup>2</sup>の円盤状の正極を作製した。この際、正極中に最終的に含まれる活物質量は約20mgとなるように調整した。負極活物質の天然黒鉛90重量部とフッ素系高分子バインダーのポリフッ化ビニリデン10重量部とを1-メチル-2-ピロリドン溶媒中で均一に混合したものを銅箔の集電体上に塗布し、1-メチル-2-ピロリドンを充分に乾燥して加圧成型、加熱処理して約2cm<sup>2</sup>の円盤状の負極を作製した。この際、負極中に最終的に含まれる活物質量は約10mgとなるように調整した。この様にして得られた正極と負極とを用い、更に、非水電解液にLiPF<sub>6</sub>をエチレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比で1：2の割合で混合した溶媒中に1Mの濃度で溶解させたものを用い、コイン型の電池を作製した。この電池を用い高温（60°C）での充放電サイクル試験を行った。充放電を行う期間は1週間とし、1週間経過後充放電を止め、速やかに次の項で説明するMn溶出量の評価の実験を行った。充放電の条件は以下のように設定した。充電は定電流一定電圧モードで、定電流時の電流密度を0.4mA/cm<sup>2</sup>、定電圧設定値を4.2V、充電開始からの全充電時間を5時間とした。即ち、充放電

のスタート時は定電流で充電を行い、電池の電圧が4.2Vに達した時点（理論容量から5時間より必ず短い）で定電圧モードに切り替え、充電開始から5時間経過後充電は終了する。放電は0.4mA/cm<sup>2</sup>定電流モードで電池の電圧が2.7Vに達した時点で放電が終了するように設定した。1サイクル目の放電容量を100とした場合の25サイクル目の放電容量維持率（%）を表4に示す。

#### 【0026】

【表4】

|       | 25サイクル目の放電容量維持率（%） |
|-------|--------------------|
| 実施例1  | 69.5               |
| 実施例2  | 71.5               |
| 実施例3  | 83.1               |
| 実施例4  | 81.2               |
| 実施例5  | 89.7               |
| 実施例6  | 88.5               |
| 実施例7  | 70.2               |
| 実施例8  | 72.2               |
| 実施例9  | 69.1               |
| 実施例10 | 75.8               |
| 実施例11 | 74.8               |
| 実施例12 | 74.0               |
| 実施例13 | 73.7               |
| 実施例14 | 71.0               |
| 実施例15 | 92.2               |
| 比較例1  | 34.8               |
| 比較例2  | 39.4               |
| 比較例3  | 36.6               |
| 比較例4  | 39.8               |

【0027】表4より、実施例1～15の電池は正極活物質表面にF濃度の傾斜層を有しない比較例1、2に比べて高温（60°C）サイクル特性が向上していることが分かる。一方、比較例3の電池の放電容量維持率は比較例1よりは高いが比較例2よりやや小さい値となった。これは、F濃度傾斜層の厚さが薄すぎるため傾斜層による高温での充放電特性改善の効果が十分に現れなかつたためと考えられる。また、比較例4の電池は比較例2と同程度であった。これは、F濃度傾斜層の厚さが厚すぎるためLiイオンの拡散が妨げられ、過負荷状態になつたためと考えられる。

【0028】『電解液中のMn溶出量の評価』上記の充放電特性の評価（1週間の充放電）終了後の電池を分解し、電解液中に存在するMnと負極上に析出したMnの全量（即ち、Mn溶出量）を、電解液と負極を酸中で加熱分解して検液を作製しこれをICPによりMn濃度分析を行うことにより求めた。この様にして求めた正極活物質20mg当たりの全Mn溶出量（μg）を表5に示す。

#### 【0029】

【表5】

|       | 正極活物質20mg<br>当たりの全Mn溶出量(μg) |
|-------|-----------------------------|
| 実施例1  | 21                          |
| 実施例2  | 18                          |
| 実施例3  | 9                           |
| 実施例4  | 26                          |
| 実施例5  | 7                           |
| 実施例6  | 8                           |
| 実施例7  | 20                          |
| 実施例8  | 19                          |
| 実施例9  | 22                          |
| 実施例10 | 10                          |
| 実施例11 | 12                          |
| 実施例12 | 11                          |
| 実施例13 | 12                          |
| 実施例14 | 19                          |
| 実施例15 | 6                           |
| 比較例1  | 44                          |
| 比較例2  | 31                          |
| 比較例3  | 36                          |
| 比較例4  | 6                           |

【0030】表5より、実施例1～15の電池は正極活物質表面にF濃度の傾斜層を有しない比較例1、2に比べて一週間の高温(60°C)サイクルによりMn溶出量が減少していることが分かる。一方、比較例3の電池のMn溶出量は比較例1よりは少ないが比較例2よりやや多い値となった。これは、F濃度の傾斜層の厚さが薄す

ぎるため傾斜層によるMn溶出抑制の効果が十分に現れなかつたためと考えられる。

#### 【0031】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、正極活物質が、スピネル型構造からなるマンガン酸リチウムを主成分とし、その粒子の表層側から内部に向かってF濃度が減少していく濃度傾斜層が存在し、表層部分のF濃度の10%に減衰するまでの深さが、表層部分から0.5～80nmであるような傾斜構造を有し、かつ正極活物質の全Fと全Mnの原子比F/Mnが0.002～0.05であるように制御することにより、リチウム二次電池用の正極材料として、高出力、高エネルギー密度が得られ、高温下でもサイクル特性や保存特性が良好なマンガン酸リチウム系の正極活物質及びその製造方法を提供することができ、この材料を正極に用いて高温下でもサイクル特性や保存特性が良好なリチウム二次電池を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた正極活物質のX線回折図である。

【図1】

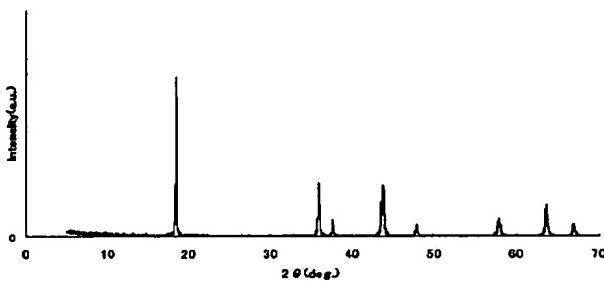


図1. 実施例1の正極活物質のXRDパターン

---

#### フロントページの続き

(72)発明者 山田 哲夫

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社宇部研究所内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AA06 AB05 AB08  
AC06 AD06 AE05 AE06  
5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL06 AL07  
AL12 AM02 AM03 AM04 AM05  
AM07 AM12 AM16 CJ02 CJ08  
CJ12 DJ12 DJ16 DJ17 EJ07  
HJ01 HJ02 HJ04 HJ13 HJ14